

M. D. OBRADOVIĆ¹B. N. GRGUR²S. LJ. GOJKOVIĆ²

Originalni naučni rad

UDC:620.191.2.013:669.245'278.7=861

Kinetika korozionih reakcija u kiselim i neutralnim rastvorima na elektrohemijski taloženim legurama Ni-W

Prevlake legure Ni-W su elektrohemijski taložene iz amonijačno-citratnog elektrolita, na rotirajuću disk elektrodu od zlata, konstantnom i pulsirajućom strujom. Korozioni potencijal, kinetika katodne i anodne reakcije na elektrohemijski taloženim prevlakama legura Ni-W, sa udelom volframa od 0,11 do 0,25, su ispitivani u kiselim i neutralnim sulfatnim rastvorima, različitih pH vrednosti. Na osnovu dobijenih rezultata izvedene su kinetičke jednačine za katodnu i anodnu reakciju, koje ukazuju na formiranje barijernog sloja oksida volframa i nikla koji sprečava rastvaranje legure i delimično se redukuje pri katodnoj polarizaciji.

Ključne reči: elektrohemijsko taloženje, legura nikal-volfram, korozioni potencijal, kinetika katodne i anodne reakcije

1. UVOD

Elektrohemijski taložene legure volframa i molibdena sa metalima grupe gvožđa mogu imati visoku tvrdoću, otpornost na habanje i duktilnost, korozijsku i termičku stabilnost [1-7]. Dobre karakteristike ovih legura se najčešće pripisuju njihovoj sitnokristaliničnoj ili amorfnoj strukturi [5-11]. Zato se ove legure često pominju u literaturi kao potencijalna zamena za prevlake tvrdog hroma [12,13] i kao materijali u mikroelektronskim mašinskim sistemima (Micro Electronic Mechanical Systems – MEMS) [4]. Elektrohemijski taložene legure Ni-W i Ni-Mo su pokazale dobra katalitička svojstva za reakciju izdvajanja vodonika u alkalnoj sredini [15].

Volfram postiže visoku korozijsku otpornost u kiselom sredini usled formiranja pasivnog oksidnog sloja koji sadrži WO₂, W₂O₅ i WO₃ [1,16]. Analiza različitih oksidacionih stanja volframa (IV), (V) i (VI) u spontano formiranom pasivnom oksidnom sloju na sitnokristaliničnim i amorfnim legurama W-Cr [17], W-Ta [18] i W-Nb [19] u kiselim hloridnim rastvorima, metodom elektronske spektroskopije X-zraka (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS), ukazuje da je volfram(IV)-oksid dominantan. Na pozitivnijim potencijalima udeo volfram(VI)-oksida raste i on postaje dominantan u transpasivnoj oblasti.

Elektrohemijski taložene prevlake metala grupe gvožđa sa volframom su često amorfne i imaju znatno povećanu korozijsku stabilnost u kiselim rastvorima u odnosu na prevlake čistih metala [20, 21]. U odsustvu kompleksirajućih jona, amonijaka, citrata i EDTA, dolazi do selektivnog rastvaranja metala grupe gvožđa i formiranja pasivnog oksidnog sloja na površini legure, koji sadrži različita jedinjenja kiseonika i volframa, uključujući i WO₃. U alkalnoj sredini dolazi do selektivne oksidacije volframa i rastvaranja oksida, pa je u formiranom pasivnom oksidnom sloju udeo oksida volframa znatno manji. U neutralnim rastvorima na leguri Co-W ne dolazi do formiranja pasivnog oksidnog sloja, već se usled selektivne oksidacije i rastvaranja kobalta formira amorfni sloj volframa, koji ne sprečava dalje rastvaranje legure.

Brojna ispitivanja mehanizma taloženja legure Ni-W iz amonijačno-citratnih elektrolita ukazuju da je sastav legura osetljiv na male promene u sastavu elektrolita i parametrima taloženja [22-27]. Literaturni podaci ukazuju da prevlake metala i legura koje su taložene pulsirajućom strujom imaju manju veličinu kristalita, ravnomerniji sastav, smanjeno naprezanje [28], manju hrapavost, veću duktilnost i mikrotvrdoću, bolju adheziju za substrat i manju gustinu struje korozijske u odnosu na legure taložene konstantnom strujom [7,29,30]. U ovom radu su elektrohemijski taložene prevlake legura Ni-W različitog sastava iz amonijačno-citratnog

Adresa autora: ¹IHTM - Centar za elektrohemiju, Beograd, ²Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

elektrolita korišćenjem pulsirajuće struje. Korozioni potencijal i kinetika korozionih reakcija na dobijenim legurama Ni-W su ispitivani u kiseloj i neutralnoj sredini i napravljeno je poređenje sa korozionim osobinama elektrohemijski taložene prevlake nikla. Uticaj pH vrednosti na odigravanje korozionih reakcija je ispitivan na leguri sa najmanjom korozionom strujom u kiseloj sredini.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Legure Ni-W sa molskim udelom volframa od 0,11 do 0,25 su taložene iz amonijačno-citratnog elektrolita sastava: $0,075 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $0,20 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $0,314 \text{ mol dm}^{-3}$ limunske kiseline ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$); pH vrednost je podešavana dodatkom rastvora amonijaka do 8,15 ($1,3 \text{ mol dm}^{-3}$). Legure su taložene na temperaturi 35°C . Čist nikal je taložen iz rastvora istog sastava i pH vrednosti, ali bez prisustva volframatnih soli. Čist nikal i legure su taloženi do konstantne ukupne količine naelektrisanja od 21 C cm^{-2} .

Korozione karakteristike žice volframa, elektrohemijski taloženih prevlaka nikla i legura Ni-W sa različitim udelom volframa su ispitivane u rastvoru $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Uticaj pH na kinetiku korozionih reakcija je ispitivan u rastvorima H_2SO_4 i Na_2SO_4 , pH vrednosti od 3 do 10 i u boratnom puferu pH vrednosti 8,35 ($0,075 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ i $0,300 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ [31]).

Svi elektroliti su pripremani od hemikalija *p.a.* čistoće i vode koja je prečišćena pomoću "Millipore" kolona (otpornost $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Rastvori su pre svakog merenja deaerisani uvođenjem azota.

Radna elektroda za taloženje legura je bila rotirajuća disk elektroda "TacuSell Controvit" sa izmenjivim diskom od zlata (površina $0,159 \text{ cm}^2$). Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelska elektroda (ZKE), a žica nikla kao pomoćna elektroda. Legure su taložene konstantnom i pulsirajućom strujom (srednje vrednosti 70 mA cm^{-2}) pri brzini rotiranja elektrode od 1000 o min^{-1} . Izabrane su vrednosti frekvencije pulsirajuće struje, f , od 2,5; 5; 10 i 25 Hz (dužina perioda pulsa 0,40; 0,20; 0,10 i 0,04 s, redom) pri odnosu vremena pauze i vremena katodnog pulsa $t_o/t_p = 1$. Izabrane vrednosti odnosa vremena pauze i vremena katodnog pulsa, t_o/t_p , su: 0,2; 1; 2 i 5 pri $f = 25 \text{ Hz}$. U primenjenom opsegu parametara pulsirajuće struje dobijene su kompaktne prevlake, zadovoljavajuće adhezije.

Za ispitivanje korozionih karakteristika korišćena je standardna elektrohemijska ćelija sa zasićenom kalomelovom elektrodom (ZKE) kao referentnom i platinskom žicom kao pomoćnom elektrodom. Vrednost potencijala je prikazana na slici u odnosu na ZKE ili standardnu vodoničnu elektrodu (SVE). Prevlaka legure je uronjena u rastvor i ostavljena na potencijalu otvorenog kola do uspostavljanja stacionarnog potencijala, odnosno oko 20 min. Zatim je polarizovana katodno oko 0,15 V u odnosu na potencijal otvorenog kola brzinom promene potencijala $0,3 \text{ mV s}^{-1}$. Anodna polarizaciona kriva je snimljena nakon katodne polarizacije i postizanja stacionarnog stanja.

Za galvanostatsko taloženje legura i polarizaciona merenja korišćeni su potenciostat/galvanostat (PAR-M 273A) sa ugrađenim generatorom funkcija i Stonehart BC 1200 potenciostat/galvanostat sa generatorom funkcija PAR 175.

Pre taloženja legure disk elektroda je polirana silicijum-karbidnim brusnim papirima P400, P800, P1000, P1500. Nakon ispiranja u ultrazvučnom kupatilu elektroda je polirana vodenom suspenzijom Al_2O_3 veličine zrna 1, 0,3 i $0,05 \mu\text{m}$, a zatim ispirana u vodi visoke čistoće u ultrazvučnom kupatilu.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

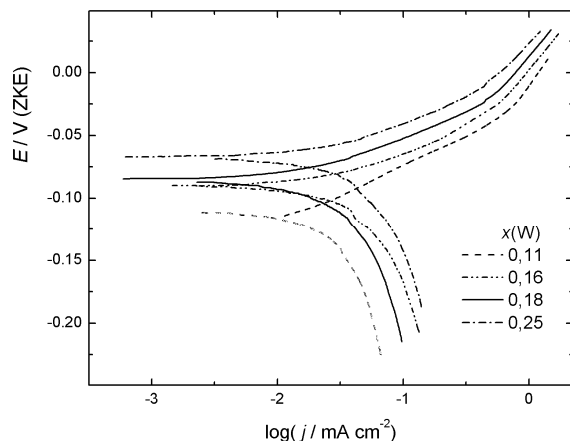
3.1. Uticaj udela volframa u leguri na koroziona svojstva u kiseloj sredini

U prethodnom radu [27] je pokazano da su pri taloženju legure pulsirajućom strujom iskorišćenje struje i sadržaj volframa u legurama zavise od parametara pulsirajuće struje, a pri potenciostatском taloženju od potencijala taloženja. Molski udeo volframa u taloženim legurama bilo je moguće menjati u opsegu od 0,11 do 0,25, a maksimalno dostignut koeficijent iskorišćenja struje taloženja bio je 0,40.

Prema analizi difraktograma X-zraka, dobijene legure sadrže čvrst rastvor volframa u niklu i veoma sitnokristalinično intermetalno jedinjenje Ni_4W [30]. Prisustvo čvrstog rastvora volframa u niklu sa veličinom kristalita do 10 nm i veoma sitnozrne strukture intermetalnog jedinjenja Ni_4W , ukazali su da je struktura prevlake na prelazu između kristalne i amorfne.

Katodne i anodne polarizacione krive legura različitog sastava, koje su taložene pulsirajućom i

konstantnom strujom, snimljene u deaerisanom rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, prikazane su u obliku Tafelovih zavisnosti, na slici 1. Polarizacione krive za prevlaku nikla i žicu volframa nisu prikazane.

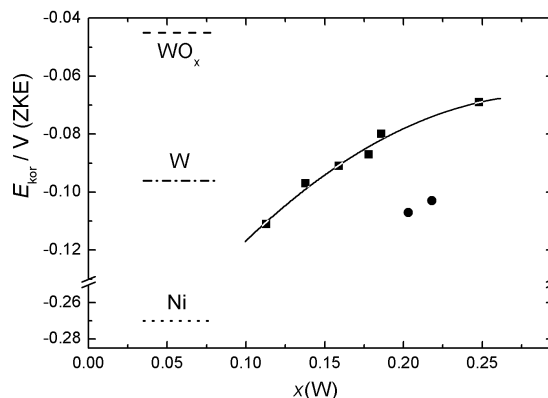


Slika 1 - Katodne i anodne polarizacione krive elektrohemijski taloženih legura Ni-W sa različitim moljskim udelom volframa. Elektrolit: $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

Korozioni potencijal elektrohemijski taložene prevlake nikla je oko $-0,27 \text{ V (ZKE)}$, a ravnotežni potencijal nikla, uz pretpostavku da je koncentracija jona nikla u rastvoru zanemarljivo mala, odnosno $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, je $-0,473 \text{ V (ZKE)}$. Vrednost nagiba katodne pravolinijske zavisnosti elektrohemijski taložene prevlake nikla iznosi $-0,12 \text{ V dek}^{-1}$ i prema oblasti potencijala odgovara odigravanju reakcije izdvajanja vodonika. Vrednost nagiba anodne pravolinijske zavisnosti iznosi oko $0,040 \text{ V dek}^{-1}$, što je uobičajeno za anodno rastvaranje nikla kada je spori stupanj prenos drugog elektrona. Vrednost gustine struje korozije koja je određena ekstrapolacijom katodne i anodne Tafelove linije na potencijal otvorenog kola za elektrohemijski istaloženu prevlaku nikla iznosila je $22 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Korozioni potencijal žice volframa, visoke čistoće, nakon uklanjanja oksidnog sloja anodnom oksidacijom u rastvoru natrijum-hidroksida, je oko $-0,095 \text{ V (ZKE)}$, a korozioni potencijal oksidnog sloja volframa, formiranog stajanjem na vazduhu $-0,065 \text{ V (ZKE)}$. Ravnotežni potencijal reakcije redukcije volfram(VI)-oksida do volfram(V)-oksida je $-0,291 \text{ V (ZKE)}$, dok je ravnotežni potencijal reakcije izdvajanja vodonika $-0,262 \text{ V (ZKE)}$. Znatno pozitivnija vrednost korozionog potencijala žice volframa u odnosu na ravnotežne potencijale redukcije volfram(VI)-oksida i reakcije izdvajanja vodonika, kao i netafelovsko ponašanje pri ka-

todnoj polarizaciji, ukazuju da verovatno dolazi od delimične redukcije oksidnog sloja na površini. Slični rezultati su dobijeni pri katodnoj polarizaciji molibdena u rastvoru $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ [32]. U formiranom oksidnom sloju volfram je petovaleantan i šestovaleantan, pa se dobijeni oksidni sloj može predstaviti opštom formulom $n\text{M}_2\text{O} \cdot m\text{WO}_3 \cdot p\text{W}_2\text{O}_5$, gde je M alkalni metal (x se menja u granicama od 0 do 1, najčešće između 0,1 i 0,3 – volframove bronzе) ili vodonik (x je između 0,1 i 0,5 – volframovo plavo). Prema literaturnim podacima korozioni potencijal volframovih bronzі je od $-0,060 \text{ V}$ do $0,24 \text{ V}$, a najčešće $0,04 \text{ V (ZKE)}$ [33]. U oblasti potencijala od korozionog do ravnotežnog potencijala reakcije izdvajanja vodonika, gde se odigravaju procesi redukcije hidratisanog oksidnog sloja bronzі, primetno je prisustvo granične gustine struje od $2 \text{ do } 5 \cdot 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$, koja nije funkcija transporta mase i ne zavisi od sastava bronzі ni od pH vrednosti elektrolita [23]. Pri negativnijim potencijalima na katodnoj polarizacionoj krivoj je prisutna linearna zavisnost sa nagibom oko $-0,060 \text{ V dek}^{-1}$. Pri anodnoj polarizaciji volframa primećuje se linearna Tafelova zavisnost sa nagibom oko $0,060 \text{ V dek}^{-1}$, pri nižim potencijalima, a pri pozitivnijim potencijalima od $0,080 \text{ V (ZKE)}$ i gustinama struje većim od $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ dolazi do pasiviranja. Gustina struje korozije volframa, određena ekstrapolacijom anodne Tafelove linije na potencijal otvorenog kola, je $0,3 \mu\text{A cm}^{-2}$.



Slika 2 - Zavisnost korozionog potencijala legura Ni-W od moljskog udela volframa u $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$: ! legure tipa čvrstog rastvora i, legure tipa intermetalnog jedinjenja. Linijama su označeni korozioni potencijali elektrohemijski taložene prevlake nikla i žice volframa pre i nakon rastvaranja oksidnog sloja

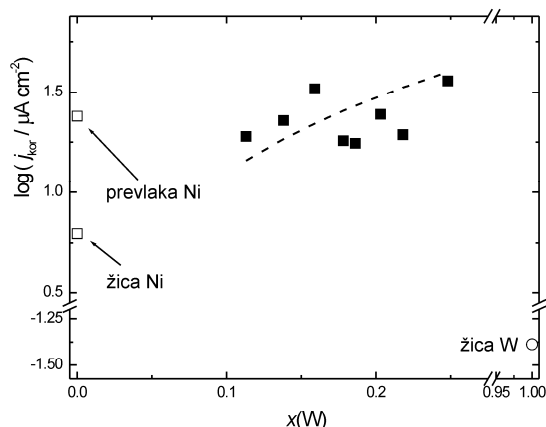
Korozioni potencijali legura Ni-W su između korozionih potencijala čistih metala, kao što je prikazano na slici 2. Povećanje moljskog udela volfra-

ma u leguri, od 0,11 do 0,24, dovodi do pomeranja korozionog potencijala prema pozitivnijim vrednostima. Međutim, vrednosti korozionog potencijala legura koje su po sastavu vrlo bliske intermetalnom jedinjenju (udeo volframa 0,20 i 0,21) odstupaju od ovih zavisnosti u smeru intenzivnije korozije.

Vrednosti gustina struja korozije su određene ekstrapolacijom anodne Tafelove prave na korozioni potencijal. S obzirom da katodna polarizaciona kriva ne pokazuje Tafelovsko ponašanje, nije moguće ekstrapolisati katodnu Tafelovu pravu na korozioni potencijal, već je korišćena linearna aproksimacija Butler-Folmerove jednačine prema kojoj je gustina struje korozije

$$j_{kor} = \frac{RT}{(\alpha_a + \alpha_k)F} \frac{dj}{dE} \quad (1)$$

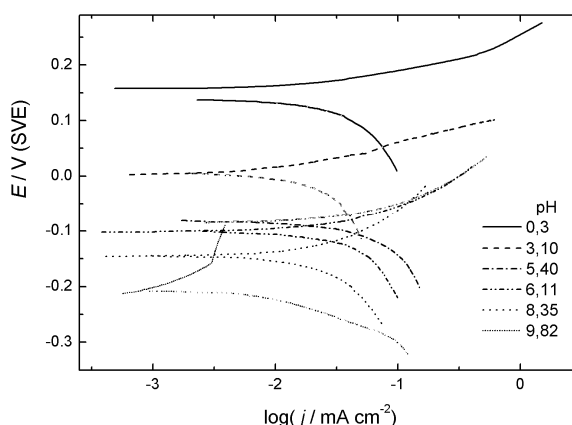
Na slici 3 prikazane su gustine struje korozije u zavisnosti od molskog udela volframa u leguri, kao i gustine struje korozije čistog nikla i volframa. Vrednosti gustina struja korozije koje su određene iz anodnih i katodnih polarizacija, u najvećem broju slučajeva su bliske, kao što i treba očekivati. Prisustvo volframa u leguri nije značajno smanjilo gustinu struje korozije u odnosu na elektrohemijski taloženu prevlaku nikla i može se primetiti povećanje gustine struje korozije sa povećanjem sadržaja volframa u leguri. Iako razlike u gustinama struje korozije legura sa različitim udelom volframa nisu velike, može se proceniti da najmanju struju korozije ima legura sastava $x(W) = 0,18$. Zato je ova legura izabrana za koroziona ispitivanja u rastvorima različite pH vrednosti.



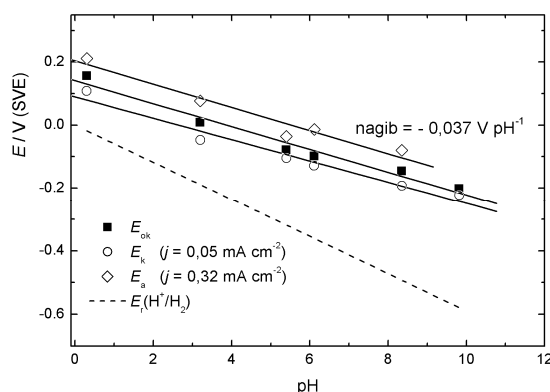
Slika 3 - Gustine struje korozije legura Ni-W i čistog Ni i W u zavisnosti od molskog udela volframa u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄

3.2. Uticaj pH vrednosti elektrolita na koroziona svojstva legure Ni-W

Na slici 4 su prikazane katodne i anodne polarizacione krive legure Ni-W u sulfatnim rastvorima, konstantne jonske jačine i pH vrednosti od 0,3 do 10, kao i u boratnom puferu pH vrednosti 8,35. Odgovarajući korozioni potencijali u ovim rastvorima prikazani su na slici 5. Vrednosti korozionog potencijala legure linearno zavise od pH vrednosti i pozitivnije su od ravnotežnog potencijala reakcije redukcije vodonika. U oblasti korozionih potencijala legura, prema Purbeovom dijagramima za čiste metale, oksidni sloj na volframu je stabilan do vrednosti pH ≈ 5, dok je na niklu oksidni sloj stabilan iznad vrednosti pH ≈ 6 [34]. To ukazuje da se u ispitivanoj oblasti pH vrednosti tokom korozionih procesa na površini legure formira sloj oksida volframa i nikla.



Slika 4 - Katodne i anodne polarizacione krive elektrohemijski taložene legure Ni-W (molski udeo volframa $x(W) = 0,18$) u rastvorima različite pH vrednosti



Slika 5 - Korozioni potencijali elektrohemijski taložene legure Ni-W legure (molski udeo volframa $x(W) = 0,18$), odgovarajući potencijali pri katodnoj i anodnoj polarizaciji ($j_k = 0,05$, odnosno $j_a = 0,32$ mA cm⁻²) i ravnotežni potencijali izdvajanja vodonika u zavisnosti od pH vrednosti rastvora

3.3. Kinetika korozionih reakcija

Ispitivanja kinetike katodne i anodne reakcije u zavisnosti od sastava legure i pH vrednosti rastvora omogućila su izvođenje kinetičkih jednačina na osnovu eksperimentalno određenih parametara. Međutim, zbog nedostatka podataka o preciznom sastavu površine legure i oksidnog sloja praktično nije bilo moguće izvođenje mehanizma anodnog rastvaranja legure.

Povećanje moluskog udela volframa u leguri dovodi do povećanja katodne gustine struje u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄, pri konstantnom potencijalu. Na katodnoj polarizacionoj krivoj primećuje se netafelovsko ponašanje, tačnije prevoj, koji podseća na graničnu struju i koji ne zavisi od brzine rotiranja. Potencijal otvorenog kola legura tokom vremena se pomera prema pozitivnijim potencijalima, bliskim potencijalu otvorenog kola volframa, a granična struja postaje sve izraženija. Približna vrednost granične struje je 2,5 · 10⁻² mA cm⁻² što je u oblasti vrednosti granične gustine struje redukcije volframovih bronzi [35]. Potencijali otvorenog kola legura sa molaskim udelom volframa od 0,113 do 0,248 su u opsegu od -0,114 do -0,068 V (ZKE). S obzirom da su potencijali otvorenog kola pozitivniji od ravnotežnog potencijala redukcije vodonika (-0,262 V (ZKE)), katodna reakcija je redukcija i transformacija oksidnog sloja na površini legure.

Anodne polarizacione krive, prikazane na slici 1, ukazuju da povećanje sadržaja volframa u leguri dovodi do smanjenja anodne gustine struje, pri konstantnom potencijalu. Nagib linearne zavisnosti $E - \log j_a$ je od 0,035 do 0,050 V dek⁻¹. Dobijeni rezultati su saglasni literaturnim podacima [21] i ukazuju da se u kiselim rastvorima oksidovani volfram zadržava na površini legure i sprečava dalje rastvaranje legure.

Zavisnost katodne i anodne gustine struje od moluskog udela volframa i nikla u leguri kao i potencijala može se predstaviti opštom jednačinom:

$$j_i = k_i^0 x(W)^{p_i} (1 - x(W))^{q_i} c(H^+)^{r_i} \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a FE}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_k FE}{RT}\right) \right\} \quad (2)$$

gde su p_i , q_i i r_i parcijalni redovi reakcije po odgovarajućim reaktantima u anodnoj ili katodnoj reakciji, α_a i α_k anodni i katodni koeficijent prelaza. U jednačini (2) se pri visokom anodnim polarizacijama može zanemariti drugi eksponencijalni član, a pri visokim katodnim polarizacijama može

se zanemariti prvi eksponencijalni član, tako da se logaritmovanjem jednačine (2) dobija jednačina:

$$\log(j_i) = \log(k_i^0) + p \log(x(W)) + q \log(1 - x(W)) + r \log(c(H^+)) + \frac{\alpha_i FE}{2,303 RT} \quad (3)$$

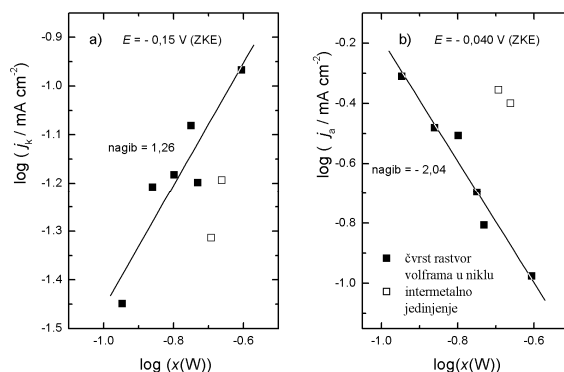
koja se može diferencirati po molaskom udelu volframa

$$\left(\frac{d(\log j_i)}{d(\log(x(W)))} \right)_{E, c(H^+)} = p_i + q_i \frac{d \log(1 - x(W))}{d \log(x(W))} \quad (4)$$

i po koncentraciji H⁺ jona:

$$\left(\frac{d(\log j_i)}{d(\log(c(H^+)))} \right)_{E, x(W)} = r_i \quad (5)$$

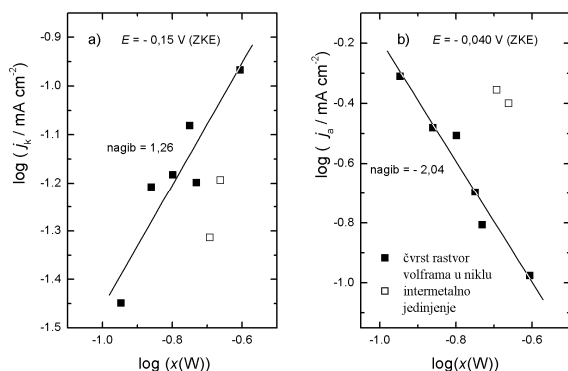
Da bi se odredili parcijalni redovi p i q , nacrtane su zavisnosti katodne i anodne gustine struje na konstantnom potencijalu od logaritma moluskog udela volframa u leguri. Kao što je prikazano na slici 6, dobijene su pravolinijske zavisnosti sa nagibom $d(\log j_k)/d(\log(x(W))) = 1,26$ i $d(\log j_a)/d(\log(x(W))) = -2,04$.



Slika 6 - a) Vrednosti katodnih gustina struja pri potencijalu -0,150 V (ZKE) u zavisnosti od moluskog udela volframa u leguri; b) Vrednosti anodnih gustina struja pri potencijalu -0,040 V (ZKE) u zavisnosti od moluskog udela volframa u leguri; rastvor 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄

U oba slučaja odstupanje od pravolinijske zavisnosti javlja se samo kod legura sa molaskim udelom volframa od 0,203 i 0,218, što odgovara sastavu intermetalnog jedinjenja. Za ove dve legure

katodne struje su pomerene prema manjim, a anodne struje prema većim vrednostima. Ovo odstupanje može da se pripiše promeni faznog sastava, jer literaturni podaci [3] ukazuju da su elektrohemijski taložene legure sa udelom volframa 0,20, koje sadrže Ni_4W , najčešće amorfne strukture, što rezultuje u izmenjenoj strukturi oksidnog sloja. Inače, u literaturi je poznato da se amorfne legure sporije rastvaraju od heterogenih kristalnih supstanci [35].



Slika 6 - a) Vrednosti katodnih gustina struja pri potencijalu $-0,150 \text{ V}$ (ZKE) u zavisnosti od molskog udela volframa u leguri; b) Vrednosti anodnih gustina struja pri potencijalu $-0,040 \text{ V}$ (ZKE) u zavisnosti od molskog udela volframa u leguri; rastvor $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

U jednačini (4) osim redova reakcije figuriše i izvod $d(\log(1-x(W)))/d(\log x(W))$. Njegova vrednost zavisi od molskog udela volframa, ali u uskom opsegu molskih udela može se smatrati približno konstantnim. Na osnovu nacrtane zavisnosti $\log(1-x)$ od $\log x$ u intervalu x od 0,11 do 0,25 (nije prikazano u radu) uzeto je da $d(\log(1-x(W)))/d(\log x(W)) = -0,206$. Na osnovu toga i nagiba pravih na slici 6, jednačina (4) se za katodnu i anodnu reakciju može napisati kao:

$$1,26 = p_k - 0,206 \cdot q_k \quad (6)$$

$$-2,04 = p_a - 0,206 \cdot q_a \quad (7)$$

Jednakost (6) je zadovoljena za redove $p_k = 1$ i $q_k = -1$, a jednakost (7) za vrednosti $p_a = -2$ i $q_a = 0$.

U cilju određivanja parcijalnog anodnog reda reakcije po H^+ jonima, nacrtana je zavisnost potencijala pri konstantnoj anodnoj struji u Tafelovoj oblasti u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. Vrednosti korozionih potencijala, katodni potencijali

pri konstantnoj gustine struje $0,050 \text{ mA cm}^{-2}$, kao i anodni potencijali pri gustine struje $0,32 \text{ mA cm}^{-2}$ prikazani su na slici 5. Pri pH vrednostima manjim od 8,4 dobijena je linearna zavisnost sa nagibom $-0,038 \text{ V dek}^{-1}$. Na osnovu jednačine:

$$r_a = \frac{1}{b_a} \left(\frac{dE}{d(\text{pH})} \right)_{j_i, x(W)} \quad (8)$$

i vrednosti anodnog Tafelovog nagiba od oko $0,040 \text{ V dek}^{-1}$, sledi da je vrednost reda anodne reakcije po H^+ jonima $r_a = -1$. Dobijena vrednost je očekivana, pošto je isti red reakcije po H^+ jonima karakterističan za rastvaranje metala grupe gvožđa i za volfram [1]. U rastvoru $\text{pH} \approx 10$ vrednost anodnog Tafelovog nagiba je veća od $0,040 \text{ V dek}^{-1}$ i dolazi do brze pasivacije, što je verovatno posledica izmenjene strukture oksidnog sloja na površini legure. Naime, literaturni podaci ukazuju da se volframove bronzе tokom anodne polarizacije u alkalnom rastvoru pH vrednosti iznad 11 rastvaranju, vrednost Tafelovog nagiba je $0,120 \text{ V dek}^{-1}$, a krajnji proizvod je WO_4^{2-} -anjon [36]. Kompletna kinetička jednačina za anodno rastvaranje legure, pri $\text{pH} < 8,4$ može se napisati kao

$$j_a = k_a^o x(W)^{-2} c(\text{H}^+)^{-1} \exp\left(\frac{3FE}{2RT}\right) \quad (9)$$

S obzirom da pri katodnoj polarizaciji nema pravolinijske Tafelove oblasti, ne može se direktno odrediti katodni koeficijent prelaza, pa samim tim ni red reakcije po H^+ jonu prema jednačini (8) za katodnu reakciju. Međutim, kada se izjednače jednačine (9) i jednačina za katodnu gustinu struje

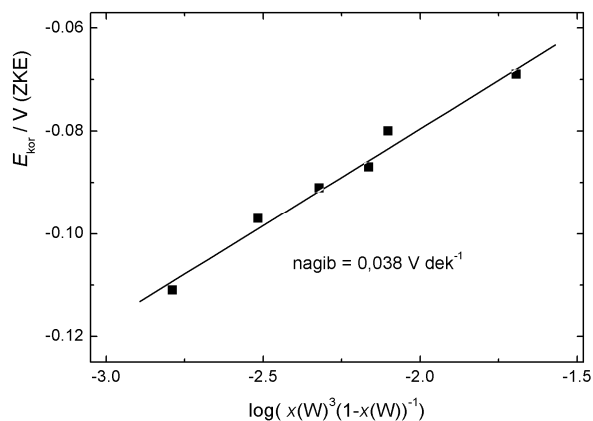
$$j_k = k_k^o x(W)(1-x(W))^{-1} c(\text{H}^+)^{r_k} \exp\left(-\frac{\alpha_k FE}{RT}\right) \quad (10)$$

što važi za uslov da je potencijal jednak korozionom potencijalu, $E = E_{\text{kor}}$, dobija se jednačina:

$$E_{\text{kor}} = 2,303 \frac{2RT}{(3+2\alpha_k)} \cdot \left[\log \frac{k_k}{k_a} + \log x(W)^3 \cdot (1-x(W))^{-1} - (r_k - 2,4) \cdot \text{pH} \right] \quad (11)$$

Treba napomenuti da jednačina (11) važi ako je kinetika katodne reakcije u okolini korozionog potencijala slična onoj na negativnijim potencijalima gde polarizaciona kriva pokazuje struju poput granične struje.

Iz zavisnosti korozionog potencijala od $\log \cdot (x(W)^3 \cdot (1-x(W))^{-1})$, što je prikazano na slici 7, dobija se da je $\alpha_k = 0,080$, što bi odgovaralo Tafelovom nagibu od oko $0,980 \text{ V dek}^{-1}$. Korozioni potencijal legura, koje odgovaraju prisustvu intermetalnog jedinjenja, odstupaju od linearne zavisnosti, pa nisu ni prikazana na slici.



Slika 7 - Zavisnost korozionog potencijala od molskog udela volframa i nikla u leguri, za čvrste rastvore u opsegu molskog udela volframa od 0,11 do 0,24 ; rastvor $0,50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

Zavisnost potencijala pri konstantnoj katodnoj struji od pH vrednosti rastvora (slika 5), ima isti nagib kao i korozioni potencijal i potencijal pri konstantnoj anodnoj struji, odnosno $0,038 \text{ V pH}^{-1}$. Analogno jednačini (8), za katodnu reakciju se može izračunati da je red reakcije po H^+ jonu, $r_k = -0,046 \approx 0$, odnosno, da je brzina katodne reakcije praktično nezavisna od pH vrednosti rastvora. Mali uticaj pH vrednosti rastvora na katodnu reakciju je saglasan sa rezultatima redukcije volframovih bronzi u kiselj sredini, pri pH vrednosti manjoj od 2 [33]. Zamenom dobijenih vrednosti u jednačinu (10), sledi da je katodna gustina struje:

$$j_k = k_k^0 x(W)(1-x(W))^{-1} \exp\left(-\frac{0,080FE}{RT}\right) \quad (12)$$

Koeficijent prelaza katodne reakcije od svega 0,080 može da se pripiše parcijalnom prelazu naelektrisanja tokom pomenute reakcije. Ako se pretpostavi da je faktor simetrije jednak 0,5, broj razmenjenih elektrona u sporom stupnju tokom katodne reakcije je 0,16. To ukazuje da je katodna reakcija delimična redukcija oksida oksidnog sloja.

Na osnovu izvedenih kinetičkih jednačina (9) i (12) izračunate su vrednosti logaritma korozionih struja u zavisnosti od udela volframa u leguri, pri

proizvoljno uzetim vrednostima za k_k^0 i k_k^0 , i prikazane su isprekidanom linijom na slici 3. Dobijena zavisnost je u relativno dobroj saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim vrednostima. Povećanje gustine struje korozije sa povećanjem udela volframa u leguri je prilično neočekivano. Povećanje udela volframa u leguri dovodi do smanjenja veličine kristalnog zrna i povećanja udela intermetalnog jedinjenja u leguri, pa nije isključen njihov uticaj dobijene rezultate. Na osnovu ispitivanja kinetike korozionih reakcija može se očekivati da legure sa sadržajem volframa manjim od 0,11 budu koroziono stabilnije u kiselim i neutralnim rastvorima.

4. ZAKLJUČAK

Elektrohemijski taložene prevlake legure Ni-W imaju pozitivnije vrednosti korozionog potencijala u odnosu na elektrohemijski taloženu prevlaku nikla, a vrednosti gustina struje korozije su bliske. Povećanje molskog udela volframa u leguri, od 0,11 do 0,24, dovodi do pomeranja korozionog potencijala prema pozitivnijim vrednostima, dok vrednosti korozionog potencijala legura koje sadrže intermetalno jedinjenje, odstupaju od ovih zavisnosti. Na osnovu ispitivanja uticaja molskog udela volframa u leguri i pH vrednosti rastvora na gustinu struje korozije izvedene su kinetičke jednačine za katodnu i anodnu reakciju. Na površini heterogenih legura Ni-W, tokom korozionih procesa u rastvorima do pH vrednosti 8,4, formira se sloj oksida volframa i nikla, koji sprečava anodno rastvaranje legure, a pri katodnoj polarizaciji se delimično redukuje. Na legurama koje sadrže intermetalno jedinjenje struktura oksidnog sloja je izmenjena i kinetika korozionih reakcija odstupa od kinetike na heterogenim legurama.

Zahvalnica

Zahvaljujemo se Ministarstvu nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije (Projekat br. 142056) za finansiranje ovog rada.

LITERATURA

- [1] A. T. Vas'ko, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol. V-2, ur. A. J. Bard, Marcel Dekker, New York, 1976.
- [2] T. Yamasaki, P. Schloßmacher, K. Ehrlich, Y. Ogino, NanoStructured Materials, 10 (1998)
- [3] P. Schloßmacher, T. Yamasaki, Mikrochim. Acta, 132 (2000)
- [4] T. Yamasaki, Mikrosystemtechnik, 90 (2000) 2603-2606.

- [5] T. Nasu, M. Sakurai, T. Kamiyama, T. Usuki, O. Uemura, T. Yamasaki, J. Non-cryst. Solids, 312-314 (2002) 319-322.
- [6] P. Schloßmacher, T. Yamasaki, Mikrochim. Acta, 132 (2000) 309-313.
- [7] F. Yang, Y. Guo, L. Huang, S. Xu, S. Zhou, Chin. J. Chem., 22 (2004) 228-231.
- [8] M. Donten, Z. Stojek, J. Appl. Electrochem., 26 (1996) 665-672.
- [9] M. Donten, Z. Stojek, H. Cesiulis, J. Electrochem. Soc., 150 (2000) C95-C98.
- [10] C. A. Schuh, T. G. Nieh, H. Iwasaki, Acta Materialia, 51 (2003) 431-443.
- [11] R. Schwaiger, B. Moser, M. Dao, N. Chollacoop, S. Suresh, Acta Materialia, 51 (2003) 5159-5172.
- [12] R. M. Krishnan, C. J. Kennedy, S. Jayakrishnan, S. Sriveeraraghavan, S. R. Natarajan, Metal Finishing, 93 (1995) 33-39.
- [13] E. W. Brooman, Metal Finishing, 98 (2000) 38-43.
- [14] E. Slavcheva, W. Mokwa, U. Schnakenberg, Electrochim. Acta, 50 (2005) 5573-5580.
- [15] I. A. Raj, K. I. Vasu, J. Appl. Electrochem., 20 (1990) 32-38.
- [16] M. Metikoš-Huković, Z. Grubač, J. Electroanal. Chem., 556 (2003) 167-178.
- [17] J. Bhattarai, E. Akizama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, Corros. Sci., 40, (1998) 155-175.
- [18] J. Bhattarai, E. Akizama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, Corros. Sci., 40, (1998) 757-779.
- [19] J. Bhattarai, E. Akizama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, Corros. Sci., 40, (1998) 1897-1914.
- [20] S. Yao, S. Zhao, H. Guo, M. Kowaka, Corrosion Science, 52 (1996) 183-186.
- [21] M. Donten, Y. Stojek, J. G. Osterzoung, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 3417-3424.
- [22] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys; Principles and Practise, Academic press, New York, 1963, str. 347.
- [23] O. Younes, L. Zhu, Y. Rosenberg, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, Langmuir, 17 (2001) 8270 - 8275.
- [24] O. Younes, E. Gileadi, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) C100-C111.
- [25] M. Obradović, J. Stevanović, R. Stevanović and A. Despić, J. Electroanal. Chem., 491 (2000) 188-196.
- [26] M. D. Obradović, R. M. Stevanović, A. R. Despić, J. Electroanal. Chem., 552C (2003) 185-196.
- [27] M. D. Obradović, G. Z. Bošnjakov, R. M. Stevanović, M. D. Maksimović, A. R. Despić, Surf. Coat. Technol., u štampi, 2005.
- [28] P. T. Tang, T. Watanabe, J. E. T. Andersen, G. Bench-Nielsen, J. Appl. Electrochem., 25 (1995) 347-352.
- [29] K.I. Popov, M.D. Maksimović, Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 19, ur. R.E. White, J.O'M. Bockris i B.E. Conway, Plenum Press, New York, 1989, str. 3-250.
- [30] M. D. Obradović, D. R. Đurović, A. Kowal, B. M. Petrović, M. V. Stojanović, M. D. Maksimović, R. M. Stevanović i A. R. Despić, Zaštita materijala, 46 (3) (2005) 5-12.
- [31] R. P. Frankenthal, Electrochim. Acta, 16 (1971) 1845.
- [32] L. L. Wikstrom, K. Nabe, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 525.
- [33] D. B. Šepa, D. S. Ovcin, M. V. Vojinović, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 1285-1288.
- [34] E. Delmon, N. de Zoubov, M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Vol. 7, ur. M. Pourbaix, Pergamon Press, London (1966).
- [35] K. E. Heusler, D. Huerta, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 65-71.
- [36] D. B. Šepa, M. V. Vojinović, D. S. Ovcin, N. D. Pavlović, Electroanal. Chem. Inter. Electrochem., 51 (1974) 99-106.

SUMMARY

KINETIC OF CORROSION REACTIONS IN ACID AND NEUTRAL SOLUTIONS ON ELECTROCHEMICALLY DEPOSITED Ni-W ALLOYS

Ni-W alloys were electrochemically deposited from an ammonia-citrate electrolyte on rotating disc electrode with a gold disc, by direct and pulsating current. The corrosion potential and kinetics of cathodic and anodic reaction were investigated on the alloys with molar fraction of tungsten from 0.11 to 0.25 in acid and neutral sulfate solutions of various pH. On the basis of kinetic equations resulting from these data, it was proposed that a barrier layer of nickel and tungsten oxide was formed on the alloy surface preventing further alloy dissolution.

Key words: *electrochemically deposited nickel-tungsten alloys, corrosion potential, kinetic cathodic and anodic current*